

日 本 国 特 許 庁 04.11.99
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

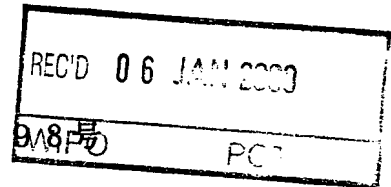
Date of Application:

1998年10月 8日

出 願 番 号

Application Number:

平成10年特許願第2857



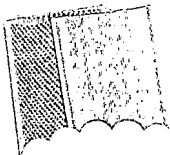
出 願 人

Applicant (s):

鐘淵化学工業株式会社

**PRIORITY
DOCUMENT**

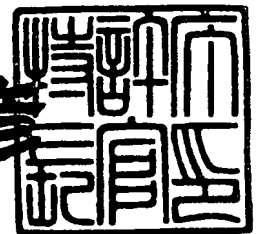
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



1999年12月10日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近藤 隆彦



出証番号 出証特平11-3085279

【書類名】 特許願

【整理番号】 KEN-3494

【提出日】 平成10年10月 8日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08L 23/26

C08L101/10

【発明の名称】 硬化性組成物

【請求項の数】 10

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県神戸市兵庫区吉田町1-2-80 鐘淵化学工業
株式会社総合研究所神戸研究所内

【氏名】 藤田 雅幸

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県神戸市兵庫区吉田町1-2-80 鐘淵化学工業
株式会社総合研究所神戸研究所内

【氏名】 中川 佳樹

【特許出願人】

【識別番号】 000000941

【氏名又は名称】 鐘淵化学工業株式会社

【代表者】 古田 武

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005027

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

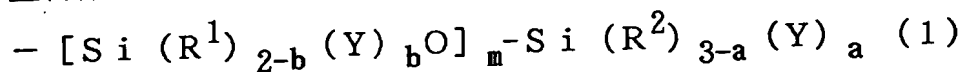
【書類名】 明細書

【発明の名称】 硬化性組成物

【特許請求の範囲】

【請求項1】 以下の2成分；

(A) 一般式(1)で表される架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体、



式中、 R^1 および R^2 は、同一若しくは異なって、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基、または $(\text{R}')_3\text{SiO}-$ で表されるトリオルガノシロキシ基を示す。(式中、 R' は炭素数1～20の1価の炭化水素基を示す。複数の R' は同一であってもよく又は異なっているもよい)。 R^1 または R^2 がそれぞれ2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なっているもよい。 Y は水酸基または加水分解性基を示す。 Y が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なっているもよい。 a は0、1、2または3を示す。 b は0、1、または2を示す。 m は0～19の整数を示す。ただし、 $a+mb \geq 1$ であることを満足する。

(B) 空気酸化硬化性物質、を含有する硬化性組成物。

【請求項2】 (A)成分のビニル系重合体の分子量分布が1.8未満である請求項1記載の硬化性組成物。

【請求項3】 (A)成分のビニル系重合体が(メタ)アクリル系重合体である請求項1～2のうちいずれか1項に記載の硬化性組成物。

【請求項4】 (A)成分のビニル系重合体がアクリル系重合体である請求項1～3のうちいずれか1項に記載の硬化性組成物。

【請求項5】 (A)成分のビニル系重合体がリビングラジカル重合法により製造されることを特徴とする請求項1～4のうちいずれか1項に記載の硬化性組成物。

【請求項6】 (A)成分のビニル系重合体が原子移動ラジカル重合法により製造されることを特徴とする請求項1～5のうちいずれか1項に記載の硬化性組成物。

【請求項 7】 (A) 成分のビニル系重合体が、一般式 (1) で表される架橋性シリル基を分子鎖末端に少なくとも 1 個有する請求項 1～6 のうちいずれか 1 項に記載の硬化性組成物。

【請求項 8】 (A) 成分の一般式 (1) で表される架橋性シリル基を少なくとも 1 個有するビニル系重合体が、

(1) 有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物等を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーをラジカル重合することによりハロゲン原子を末端に有するビニル系重合体を合成する工程、

(2) 前記工程 (1) で得られるハロゲン原子を末端に有するビニル系重合体とアルケニル基を有するオキシアニオンを反応させてハロゲンを置換することにより、末端にアルケニル基を有するビニル系重合体を合成する工程、および、

(3) 前記工程 (2) で得られる末端にアルケニル基を有するビニル系重合体の末端アルケニル基に、一般式 (1) で表される架橋性シリル基を有するヒドロシラン化合物を付加させて架橋性シリル基を含有する置換基に変換する工程により得られる重合体である請求項 1～7 のうちいずれか 1 項に記載の硬化性組成物。

【請求項 9】 (A) 成分の一般式 (1) で表される架橋性シリル基を有するビニル系重合体が、

(1) ビニル系モノマーをリビングラジカル重合法により重合することにより、ビニル系重合体を合成する工程、

(2) 前記工程 (1) で得られるビニル系重合体と重合性の低いアルケニル基を少なくとも 2 個有する化合物とを反応させることにより末端にアルケニル基を有するビニル系重合体を合成する工程、および、

(3) 前記工程 (2) で得られる末端にアルケニル基を有するビニル系重合体の末端のアルケニル基に、一般式 (1) で表される架橋性シリル基を有するヒドロシラン化合物を付加させて架橋性シリル基を含有する置換基に変換する工程により得られる重合体である、請求項 1～7 のうちいずれか 1 項に記載の硬化性組成物。

【請求項 10】 (B) 成分の空気酸化硬化性物質が桐油あるいは液状ジエン系重合体である請求項 1～9 のうちいずれか 1 項に記載の硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、硬化性組成物に関する。更に詳しくは、架橋性シリル基を有するビニル系重合体と空気酸化硬化性物質を含有する硬化性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

ケイ素原子に結合した水酸基または加水分解性基を有し、シロキサン結合を形成することにより架橋し得るケイ素含有基（以下、架橋性シリル基とも言う）を少なくとも一個有するビニル系重合体、あるいはその組成物から得られる硬化物は、耐熱性あるいは耐候性に優れ、シーリング材、塗料、コーティング材、封止材等種々の用途に用いられる。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

この架橋性シリル基を少なくとも一個有するビニル系重合体を硬化成分とする硬化物は、その上に塗料を塗布する際に良好な塗装性を有するが、アルキッド塗料と呼ばれる塗料を塗布した場合には、塗料が乾燥、硬化しにくいという欠点を有している。

【0004】

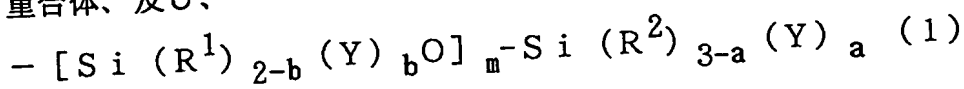
【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上述の現状に鑑み、空気酸化硬化性物質を併用することにより、架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体を硬化成分とする硬化物の良好な機械物性を維持しつつ、硬化物へのアルキッド塗料の塗装性を改善することを見出し、本発明に到達した。

【0005】

すなわち、本発明は以下の2成分；

(A) 一般式(1)で表される架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体、及び、



式中、 R^1 および R^2 は、同一若しくは異なって、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基、または $(R')_3SiO-$ で表されるトリオルガノシロキシ基を示す。(式中、 R' は炭素数1～20の1価の炭化水素基を示す。複数の R' は同一であってもよく又は異なっているもよい)。 R^1 または R^2 がそれぞれ2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なっているもよい。 Y は水酸基または加水分解性基を示す。 Y が2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なっているもよい。 a は0、1、2または3を示す。 b は0、1、または2を示す。 m は0～19の整数を示す。ただし、 $a+mb \geq 1$ であることを満足する。

(B) 空気酸化硬化性物質、を含有する硬化性組成物である。

【0006】

【発明の実施の形態】

本発明の硬化性組成物は、上記の(A)成分のビニル系重合体及び(B)成分の空気酸化硬化性物質を含有してなるものである。

【0007】

以下に、本発明の硬化性組成物について詳述する。

[(A)成分のビニル系重合体について]

(A)成分である上記一般式(1)で表される架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体は、シロキサン結合を形成することにより架橋するものである。

【0008】

上記一般式(1)において、 R^1 および R^2 は、同一若しくは異なって、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアラルキル基、または $(R')_3SiO-$ で表されるトリオルガノシロキシ基を示す。 R' は炭素数1～20の1価の炭化水素基を示す。複数の R' は同一であってもよく、異なっているもよい。 R^1 または R^2 がそれぞれ2個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なっているもよい。

【0009】

上記一般式(1)において、 Y は、水酸基または加水分解性基を示す。 Y が2

個以上存在するとき、それらは同一であってもよく、異なってもよい。Yの総和は1～5個の範囲が好ましい。

【0010】

上記加水分解性基としては特に限定されず、例えば水素、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミノ基、アミド基、アミノオキシ基、メルカプト基、アルケニルオキシ基等を挙げることができる。これらのうち加水分解性がマイルドで取り扱いやすいという点から、アルコキシ基が好ましい。

【0011】

上記一般式(1)において、aは0、1、2または3を示し、bは0、1または2を示し、mは整数を示す。Yは1個のケイ素原子に1～3個の範囲で結合することができる。a、bおよびmは、 $a + mb \geq 1$ を満足する。すなわち、上記一般式(1)中に少なくとも1個のYを含む。

【0012】

上記架橋性シリル基を構成するケイ素原子は、1個存在していてもよく、2個以上存在していてもよい。シロキサン結合により連結されたケイ素原子の場合は20個程度までであってもよいことからmは0～19であることが好ましい。

【0013】

上記架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体の主鎖を構成するモノマーとしては、ビニル系モノマーであれば特に限定されず、例えば、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸-n-プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸-n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸-tert-ブチル、(メタ)アクリル酸-n-ペンチル、(メタ)アクリル酸-n-ヘキシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸-n-ヘプチル、(メタ)アクリル酸-n-オクチル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸トルイル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸-2-メトキシエチル、(

メタ) アクリル酸-3-メトキシプロピル、(メタ) アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、(メタ) アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、(メタ) アクリル酸ステアリル、(メタ) アクリル酸グリシジル、(メタ) アクリル酸2-アミノエチル、 γ - (メタクリロイルオキシプロピル) トリメトキシシラン、(メタ) アクリル酸のエチレンオキサイド付加物、(メタ) アクリル酸トリフルオロメチルメチル、(メタ) アクリル酸2-トリフルオロメチルエチル、(メタ) アクリル酸-2-パーフルオロエチルエチル、(メタ) アクリル酸-2-パーフルオロエチル-2-パーフルオロブチルエチル、(メタ) アクリル酸-2-パーフルオロエチル、(メタ) アクリル酸パーフルオロメチル、(メタ) アクリル酸ジパーフルオロメチルメチル、(メタ) アクリル酸-2-パーフルオロメチル-2-パーフルオロエチルメチル、(メタ) アクリル酸-2-パーフルオロヘキシルエチル、(メタ) アクリル酸-2-パーフルオロデシルエチル、(メタ) アクリル酸-2-パーフルオロヘキサデシルエチル等の(メタ) アクリル酸系モノマー；スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン、クロルスチレン、スチレンスルホン酸及びその塩等のスチレン系モノマー；パーフルオロエチレン、パーフルオロプロピレン、フッ化ビニリデン等のフッ素含有ビニルモノマー；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のケイ素含有ビニル系モノマー；無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；フマル酸、フマル酸のモノアルキルエステル及びジアルキルエステル；マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミド、ヘキシルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステアリルマレイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド系モノマー；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のニトリル基含有ビニル系モノマー；アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド基含有ビニル系モノマー；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニル、安息香酸ビニル、桂皮酸ビニル等のビニルエステル類；エチレン、プロピレン等のアルケン類；ブタジエン、イソプレン等の共役ジエン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、塩化アリル、アリルアルコール等を挙げることができる。

【0014】

これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0015】

なお上記表現形式で例えば(メタ)アクリル酸とは、アクリル酸および/あるいはメタクリル酸を示す。以下も同様である。

上記架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体としては、物性面から、上記のモノマーのうち(メタ)アクリル酸系モノマーを40重量%以上用いて合成することにより得られる(メタ)アクリル系重合体が好ましい。更に、上記モノマーのうちアクリル酸系モノマーを30重量%以上用いて合成することにより得られるアクリル系重合体がより好ましい。

【0016】

上記架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体の分子量としては、特に限定されないが、500~100000の範囲にあるのが好ましい。分子量が500以下であると、ビニル系重合体の本来の特性が発現されにくく、また、100000以上であると、取り扱いが困難になる。

【0017】

上記架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体の分子量分布、すなわち重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比(Mw/Mn)については特に限定されない。しかし、硬化性組成物とした際の粘度を低く抑えて取扱いを容易にし、なおかつ十分な硬化物物性を得るためには、分子量分布は狭いことが好ましい。分子量分布の値としては1.8未満が好ましく、より好ましくは1.7以下、なお好ましくは1.6以下、さらに好ましくは1.5以下、特に好ましくは1.4以下、最も好ましくは1.3以下である。分子量分布の測定はゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定するのが最も一般的である。移動相としてはクロロホルムやTHFを、カラムとしてはポリスチレンゲルカラムを用い、数平均分子量等はポリスチレン換算の値などで求めることができる。

【0018】

上記架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体の合成方法は特に限定されず、種々の方法を用いることができる。しかし、モノマーの汎用性およ

び制御の容易性の点から、ラジカル重合法により主鎖に架橋性シリル基を直接導入する方法、および、1段階又は数段階の反応で架橋性シリル基に変換できる特定の官能基を有するビニル系重合体をラジカル重合法により得た後、この特定の官能基を架橋性シリル基に変換する方法が好ましい。

【0019】

架橋性シリル基を含む特定の官能基を有するビニル系重合体を合成する方法において用いられるラジカル重合法は、重合開始剤としてアゾ系化合物、過酸化物などを用いて、特定の官能基を有するモノマーとビニル系モノマーとを単に共重合させる「一般的なラジカル重合法」と末端などの制御された位置に特定の官能基を導入することが可能な「制御ラジカル重合法」に分類することができる。

【0020】

「一般的なラジカル重合法」は簡便な方法であり本発明でも利用可能であるが、特定の官能基を有するモノマーは確率的にしか重合体中に導入されない。このため、官能化率の高い重合体を得ようとした場合には、このモノマーをかなり大量に使う必要があり、物性の制御範囲が狭くなるという問題がある。逆にこの特定の官能基を有するモノマーの使用量が少ないと、この特定の官能基が導入されない重合体の割合が大きくなるという問題がある。またフリーラジカル重合であるため、分子量分布が広く粘度の高い重合体しか得られないという問題もある。

【0021】

「制御ラジカル重合法」は、更に、特定の官能基を有する連鎖移動剤を用いて重合をおこなうことにより末端に官能基を有するビニル系重合体を得られる「連鎖移動剤法」と、重合生長末端が停止反応などを起こさずに生長することによりほぼ設計どおりの分子量の重合体を得られる「リビングラジカル重合法」とに分類することができる。

【0022】

「連鎖移動剤法」は、「一般的なラジカル重合法」と比較して官能化率の高い重合体を得ることが可能であり、本発明でも利用可能であるが、開始剤に対してかなり大量の特定の官能基を有する連鎖移動剤が必要であり、処理も含めて経済面で問題がある。また上記の「一般的なラジカル重合法」と同様、フリーラジカ

ル重合であるため分子量分布が広く、粘度の高い重合体しか得られないという問題もある。

【0023】

これらの重合法とは異なり、「リビングラジカル重合法」は、重合速度が高く、ラジカル同士のカップリングなどによる停止反応が起こりやすいため制御が難しいとされるラジカル重合でありながら、停止反応が起こりにくく、分子量分布の狭い (M_w/M_n が 1.1 ~ 1.5 程度) 重合体を得られるとともに、モノマーと開始剤の仕込み比によって分子量を自由にコントロールすることができる。

【0024】

従って「リビングラジカル重合法」は、分子量分布が狭く、粘度が低い重合体を得ることができる上に、特定の官能基を有するモノマーを重合体のほぼ任意の位置に導入することができるため、上記特定の官能基を有するビニル系重合体の製造方法としてはより好ましいものである。

【0025】

なお、リビング重合とは狭義においては、末端が常に活性を持ち続けて分子鎖が生長していく重合のことをいうが、一般には、末端が不活性化されたものと活性化されたものが平衡状態にありながら生長していく擬リビング重合も含まれる。本発明における定義も後者である。

「リビングラジカル重合法」は上述の定義に当てはまるラジカル重合法であれば特に限定されない。この「リビングラジカル重合法」は近年様々なグループで積極的に研究がなされており、その例としては、例えばジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカルソサエティー (J. Am. Chem. Soc.)、1994年、116巻、7943頁に示されるようなコバルトポルフィリン錯体を用いるもの、マクロモレキュールズ (Macromolecules)、1994年、27巻、7228頁に示されるようなニトロキシド化合物などのラジカル捕捉剤を用いるもの、有機ハロゲン化物等を開始剤とし遷移金属錯体を触媒とする「原子移動ラジカル重合」 (Atom Transfer Radical Polymerization: ATRP) などがあげられる。

【0026】

「リビングラジカル重合法」の中でも、有機ハロゲン化物あるいはハロゲン化スルホニル化合物等を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーを重合する「原子移動ラジカル重合法」は、上記の「リビングラジカル重合法」の特徴に加えて、官能基変換反応に比較的有利なハロゲン等を末端に有し、開始剤や触媒の設計の自由度が大きいことから、特定の官能基を有するビニル系重合体の製造方法としてはさらに好ましい。この原子移動ラジカル重合法としては例えば Matyjaszewskiら、ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカルソサエティー (J. Am. Chem. Soc.) 1995年、117巻、5614頁、マクロモレキュールズ (Macromolecules) 1995年、28巻、7901頁、サイエンス (Science) 1996年、272巻、866頁、WO96/30421号公報、WO97/18247号公報あるいは Sawamotoら、マクロモレキュールズ (Macromolecules) 1995年、28巻、1721頁などが挙げられる。

【0027】

上記「原子移動ラジカル重合法」における開始剤としては、有機ハロゲン化物、特に反応性の高い炭素-ハロゲン結合を有する有機ハロゲン化物、あるいはハロゲン化スルホニル化合物等を挙げることができる。上記の特に反応性の高い炭素-ハロゲン結合を有する有機ハロゲン化物としては、 α 位にハロゲンを有するカルボニル化合物や、ベンジル位にハロゲンを有する化合物等を挙げることができる。これらは単独で用いてもよく2種以上を併用してもよい。

上記「原子移動ラジカル重合法」の触媒として用いられる遷移金属錯体としては特に限定されず、例えば、周期表第7族、8族、9族、10族、11族元素を中心金属とする錯体等を挙げることができる。好ましいものとしては、0価の銅、1価の銅、2価のルテニウム、2価の鉄又は2価のニッケルの錯体が挙げることができる。なかでも、銅の錯体がより好ましい。これらは単独で用いてもよく2種以上を併用してもよい。

【0028】

上記1価の銅化合物としては特に限定されず、例えば、塩化第一銅、臭化第一銅、ヨウ化第一銅、シアン化第一銅、酸化第一銅、過塩素酸第一銅等を挙げるこ

とができる。銅化合物を用いる場合、触媒活性を高めるために2, 2'-ビピリジル及びその誘導体、1, 10-フェナントロリン及びその誘導体、テトラメチルエチレンジアミン、ペンタメチルジエチレントリアミン、ヘキサメチルトリス(2-アミノエチル)アミン等のポリアミン等の配位子を添加することができる。

【0029】

また、2価の塩化ルテニウムのトリストリフェニルホスフィン錯体($\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$)も触媒として好適である。ルテニウム化合物を触媒として用いる場合は、活性化剤としてアルミニウムアルコキシド類を添加することができる。更に、2価の鉄のビストリフェニルホスフィン錯体($\text{FeCl}_2(\text{PPh}_3)_2$)、2価のニッケルのビストリフェニルホスフィン錯体($\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$)、及び、2価のニッケルのビストリブチルホスフィン錯体($\text{NiBr}_2(\text{PBU}_3)_2$)も、触媒として好適である。

【0030】

上記重合反応は、無溶剤又は各種の溶剤中で行うことができる。上記溶剤としては特に限定されず、例えば、ベンゼン、トルエン等の炭化水素系溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒；塩化メチレン、クロロホルム等のハロゲン化炭化水素系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン系溶媒；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコール等のアルコール系溶媒；アセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル系溶媒；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート系溶媒等を挙げることができる。これらは、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0031】

また上記「原子移動ラジカル重合法」は、0~200℃の範囲で行うことができる。好ましくは、室温~150℃の範囲である。

次に、上記一般式(1)で示される架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体は、以下の[A]~[E]の方法において具体的に例示して説明す

るがこれらに限定されるものではない。

[A] ヒドロシリル化触媒存在下で、アルケニル基を少なくとも1個有するビニル系重合体に、架橋性シリル基を有するヒドロシラン化合物を付加させる方法。

[B] 水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体に、架橋性シリル基およびイソシアネート基等の水酸基と反応し得る官能基を併せ持つ化合物を反応させる方法。

[C] ラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、所定のビニル系モノマーとともに、重合性のアルケニル基および架橋性シリル基を併せ持つ化合物をも反応させる方法。

[D] 架橋性シリル基を有する連鎖移動剤を用いて、ビニル系モノマーをラジカル重合させる方法。

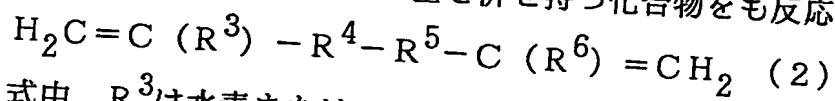
[E] 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、架橋性シリル基を有する安定なカルバニオンを反応させる方法。

【0032】

上記合成法[A]において用いられるアルケニル基を少なくとも1個有するビニル系重合体の合成方法としては特に限定されず、例えば次に述べる[A-a]～[A-j]の方法などを挙げることができる。

【0033】

[A-a] ラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、所定のビニル系モノマーとともに、下記一般式(2)等で表される重合性のアルケニル基および重合性の低いアルケニル基を併せ持つ化合物をも反応させる方法。



式中、 R^3 は水素またはメチル基を示す。 R^4 は $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 、または $\text{o}-$ 、 $\text{m}-$ もしくは $\text{p}-$ フェニレン基を示す。 R^5 は直接結合、または1個以上のエーテル結合を有していてもよい炭素数1～20の2価の有機基を示す。 R^6 は水素、炭素数1～10のアルキル基、炭素数6～10のアリール基または炭素数7～10のアラルキル基を示す。

【0034】

なお、上記重合性のアルケニル基および重合性の低いアルケニル基を併せ持つ

化合物を反応させる時期としては特に限定されないが、得られる架橋体にゴムの性質を期待する場合には、リビングラジカル重合で、重合反応の終期又は所定のビニル系モノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして反応させるのが好ましい。

【0035】

[A-b] リビングラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、重合反応の終期あるいは所定のビニル系モノマーの反応終了後に、1, 5-ヘキサジエン、1, 7-オクタジエン、1, 9-デカジエンなどの重合性の低いアルケニル基を少なくとも2個有する化合物を反応させる方法。

【0036】

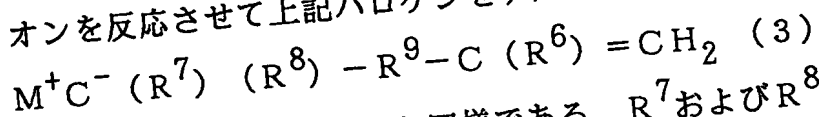
以下の[A-c] ~ [A-f]の方法は、反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体から、上記アルケニル基を少なくとも1個有するビニル系重合体を得る方法である。なお、上記反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有する重合体は、後述する[E-a]および[E-b]の方法により得ることができる。

【0037】

[A-c] 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、アリルトリブチル錫、アリルトリオクチル錫などの有機錫に代表されるアルケニル基含有有機金属化合物を反応させて、上記ハロゲンをアルケニル基含有置換基に置換する方法。

【0038】

[A-d] 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、下記一般式(3)等で表されるアルケニル基を有する安定化カルバニオンを反応させて上記ハロゲンをアルケニル基に置換する方法。



式中、 R^6 は上述したものと同様である。 R^7 および R^8 はともにカルバニオン C^- を安定化する電子吸引基、または一方が上記電子吸引基で他方が水素または炭素数1~10のアルキル基もしくはフェニル基を示す。 R^9 は直接結合、または1個以上のエーテル結合を含んでもよい炭素数1~10の2価の有

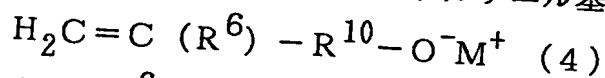
機基を示す。 M^+ はアルカリ金属イオン、または4級アンモニウムイオンを示す。 R^7 および R^8 の電子吸引基としては、 $-CO_2R$ 、 $-C(O)R$ および $-CN$ が好ましい。ここで R は水素、炭素数1~10のアルキル基、炭素数6~10のアリール基または炭素数7~10のアラルキル基を示す。

【0039】

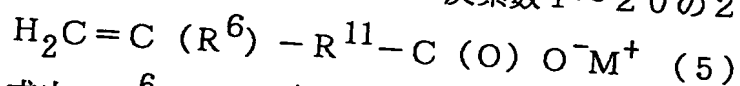
[A-e] 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、亜鉛等の金属単体又は有機金属化合物を作用させて調製したエノレートアニオンに、ハロゲンやアセチル基等の脱離基を有するアルケニル基含有化合物、アルケニル基含有カルボニル化合物、アルケニル基含有イソシアネート化合物、アルケニル基含有酸ハロゲン化物等のアルケニル基含有求電子化合物を反応させる方法。

【0040】

[A-f] 反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、下記一般式(4)等で表されるアルケニル基含有オキシアニオン又は下記一般式(5)等で表されるアルケニル基含有カルボキシレートアニオンを反応させて、上記ハロゲンをアルケニル基含有置換基に置換する方法。



式中、 R^6 および M^+ は上述したものと同様である。 R^{10} は、1個以上のエーテル結合を含んでもよい炭素数1~20の2価の有機基を示す。



式中、 R^6 および M^+ は上述したものと同様である。 R^{11} は直接結合、または1個以上のエーテル結合を含んでもよい炭素数1~20の2価の有機基を示す。

【0041】

更に、上記アルケニル基を少なくとも1個有するビニル系重合体は、水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体から得ることもできるが、具体的な方法としては特に限定されず、例えば下記の[A-g]~[A-j]の方法等を挙げることができる。なお上記水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体は後述する[B-a]~[B-i]の方法により得ることができる。

【0042】

[A-g] 水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体に、水酸化ナトリウム、ナトリウムメトキシド等の塩基を作用させた後に、塩化アリルのようなアルケニル基含有ハロゲン化物と反応させる方法。

【0043】

[A-h] 水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体をアリルイソシアネート等のアルケニル基含有イソシアネート化合物と反応させる方法。

【0044】

[A-i] ピリジン等の塩基存在下で、水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体を（メタ）アクリル酸クロリド等のアルケニル基含有酸ハロゲン化物と反応させる方法。

【0045】

[A-j] 酸触媒の存在下で、水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体をアクリル酸等のアルケニル基含有カルボン酸と反応させる方法。

【0046】

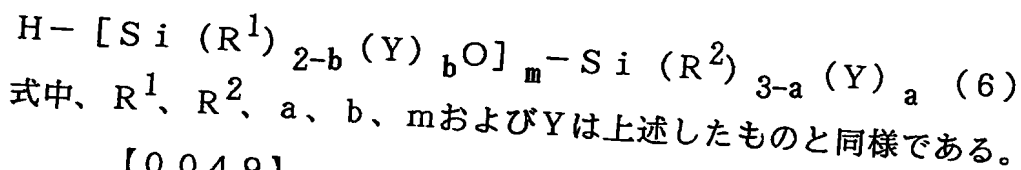
上記アルケニル基を少なくとも1個有するビニル系重合体の合成方法においては、上述した[A-a]および[A-b]の方法等の、アルケニル基を導入するに際してハロゲン原子が直接関与しない場合、リビングラジカル重合法を用いることが好ましい。この場合制御がより容易である点から[A-b]の方法がより好ましい。リビングラジカル重合法の中でも原子移動ラジカル重合法がより好ましい。

【0047】

一方、上述した[A-c]～[A-f]の方法等の、反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体のハロゲンを変換することによりアルケニル基を導入する場合、有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物等を開始剤とし、遷移金属錯体を触媒として用いるラジカル重合（原子移動ラジカル重合法）により得られる、末端に反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体を用いるのが好ましい。制御がより容易である点から[A-f]の方法がより好ましい。

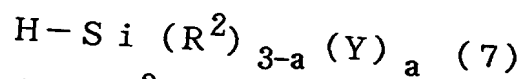
【0048】

上記合成方法 [A] において用いられる、架橋性シリル基を有するヒドロシラン化合物としては特に限定されず、例えば下記一般式 (6) で示される化合物等を挙げることができる。



【0049】

中でも入手容易な点から、下記一般式 (7) で表される化合物が好ましく用いられる。



式中、 R^2 、 Y および a は上述したものと同様である。

上記合成法 [A] において、上記架橋性シリル基を有するヒドロシラン化合物を上記重合体のアルケニル基に付加させる際には、通常、ヒドロシリル化触媒として遷移金属触媒が用いられる。

【0050】

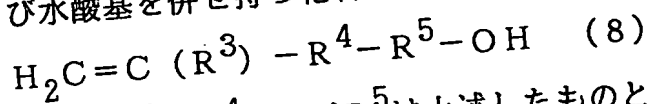
上記遷移金属触媒としては特に限定されず、例えば、白金単体、アルミナ、シリカ、カーボンブラック等の担体に白金固体を分散させたもの；塩化白金酸；塩化白金酸とアルコール、アルデヒド、ケトン等との錯体；白金-オレフィン錯体、白金(0)-ジビニルテトラメチルジシロキサン錯体； $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ 、 RhCl_3 、 RuCl_3 、 IrCl_3 、 FeCl_3 、 AlCl_3 、 $\text{PdCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 NiCl_2 、 TiCl_4 等の白金化合物以外の化合物等を挙げることができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0051】

上記合成方法 [B] において、更には上記方法 [A-g] ~ [A-j] においても用いられる、水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体の合成方法としては特に限定されず、例えば次に述べる [B-a] ~ [B-i] の方法等を挙げることができる。

【0052】

〔B-a〕ラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、所定のビニル系モノマーとともに下記の一般式(8)等で表される重合性のアルケニル基および水酸基を併せ持つ化合物をも反応させる方法。



式中、 R^3 、 R^4 および R^5 は上述したものと同様である。

【0053】

なお、上記重合性のアルケニル基および水酸基を併せ持つ化合物を反応させる時期としては特に限定されないが、得られる架橋体にゴムの性質を期待する場合には、リビングラジカル重合で、重合反応の終期又は所定のビニル系モノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして反応させるのが好ましい。

【0054】

〔B-b〕リビングラジカル重合によりビニル系重合体を合成する際に、重合反応の終期あるいは所定のモノマーの反応終了後に、例えば10-ウンデセノール、5-ヘキセノール、アリルアルコールのようなアルケニルアルコールを反応させる方法。

〔B-c〕特開平5-262808号公報等の開示されているような方法で、水酸基含有ポリスルフィド等の水酸基含有連鎖移動剤を多量に用いて上述のビニル系モノマーをラジカル重合させる方法。

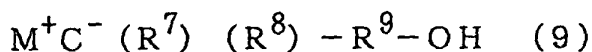
〔B-d〕特開平6-239912号公報、特開平8-283310号公報等の開示されている方法で、過酸化水素あるいは水酸基含有開始剤を用いて上記ビニル系モノマーをラジカル重合させる方法。

〔B-e〕特開平6-116312号公報等の開示されている方法で、アルコール類を過剰に用いてビニル系モノマーをラジカル重合させる方法。

〔B-f〕特開平4-132706号公報等の開示されている方法で、反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体のハロゲンを加水分解あるいは水酸基含有化合物と反応させることにより、末端に水酸基を導入する方法。

〔B-g〕反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、下記一般式(9)等で表される、水酸基を有する安定化カルバニオンを

反応させて、上記ハロゲンを水酸基含有置換基に置換する方法。



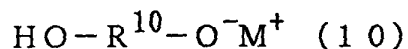
式中、 R^7 、 R^8 および R^9 は上述したものと同様である。 R^7 および R^8 の電子吸引基としては、 $-CO_2R$ 、 $-C(O)R$ および $-CN$ が好ましい。ここで R は上述したものと同様である。

【0055】

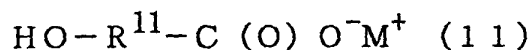
【B-h】反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、亜鉛等の金属単体あるいは有機金属化合物を作用させて調製したエノレートアニオンに、アルデヒド類、又はケトン類を反応させる方法。

【0056】

【B-i】反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体に、下記一般式(10)等で表される水酸基含有オキシアニオン又は下記一般式(11)等で表される水酸基含有カルボキシレートアニオンを反応させて、上記ハロゲンを水酸基含有置換基に置換する方法。



式中、 R^{10} および M^+ は上述したものと同様である。



式中、 R^{11} および M^+ は上述したものと同様である。

【0057】

上記水酸基を少なくとも1個有するビニル系重合体の合成方法においては、上述した【B-a】～【B-e】等の水酸基を導入するに際してハロゲン原子が直接関与しない場合、リビングラジカル重合法を用いることが好ましい。この場合制御がより容易である点から【B-b】の方法がより好ましい。リビングラジカル重合法の中でも原子移動ラジカル重合法がより好ましい。

【0058】

また、上述した【B-f】～【B-i】の方法等の、反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体のハロゲンを変換することにより水酸基を導入する場合には、有機ハロゲン化物またはハロゲン化スルホニル化合物等を開始剤とし、遷移金属錯体を触媒として用いるラジカル重合(原子移動

ラジカル重合法)により得られる、末端に反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体を用いるのが好ましい。この場合制御がより容易である点から[B-i]の方法がより好ましい。

【0059】

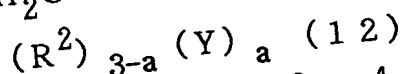
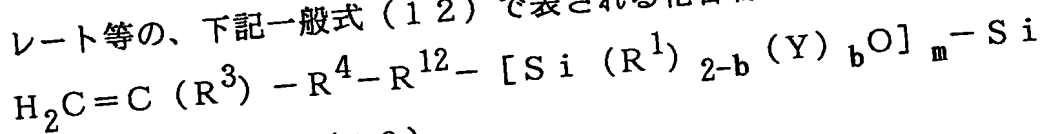
上記合成方法[B]において用いられる、架橋性シリル基およびイソシアネート基等の水酸基と反応し得る官能基を併せ持つ化合物としては特に限定されず、例えばγ-イソシアナートプロピルトリメトキシシラン、γ-イソシアナートプロピルメチルジメトキシシラン、γ-イソシアナートプロピルトリエトキシシラン等を挙げるができる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0060】

また、上記合成方法[B]における反応の際には、必要により公知のウレタン化反応の触媒を使用することもできる。

【0061】

上記合成方法[C]において用いられる重合性のアルケニル基および架橋性シリル基を併せ持つ化合物としては特に限定されず、例えばトリメトキシシリルプロピル(メタ)アクリレート、メチルジメトキシシリルプロピル(メタ)アクリレート等の、下記一般式(12)で表される化合物等を挙げるができる。



式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、Y、a、bおよびmは上述したものと同様である。 R^{12} は、直接結合、または1個以上のエーテル結合を含んでもよい炭素数1~20の2価の有機基を示す。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0062】

上記合成方法[C]において、上記重合性のアルケニル基および架橋性シリル基を併せ持つ化合物を反応させる時期は特に限定されないが、得られる架橋体にゴムの性質を期待する場合には、リビングラジカル重合で、重合反応の終期または所定のビニル系モノマーの反応終了後に、第2のモノマーとして反応させる

のが好ましい。

【0063】

上記合成方法 [D] において用いられる、架橋性シリル基を有する連鎖移動剤としては特に限定されず、例えば特公平3-14068号公報、特公平4-55444号公報等の開示されているような、架橋性シリル基を有するメルカプタン、架橋性シリル基を有するヒドロシランなどを挙げる事ができる。更に架橋性シリル基の導入率を高めるため、架橋性シリル基を有するラジカル開始剤を併用してもよい。

【0064】

上記合成方法 [E] において、更には上記方法 [A-c] ~ [A-f] および [B-f] ~ [B-i] においても用いられる、反応性の高い炭素-ハロゲン結合を少なくとも1個有するビニル系重合体の合成法としては特に限定されず、例えば次に述べる [E-a] および [E-b] の方法等を挙げる事ができる。

【0065】

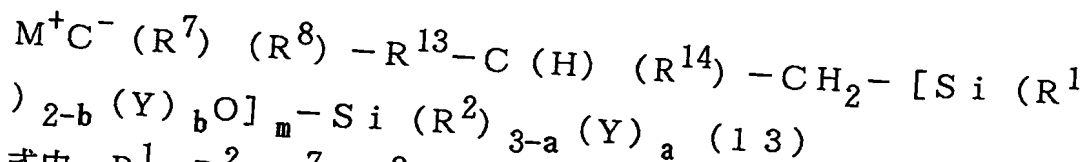
[E-a] 特開平4-132706号公報等の開示されている方法で、四塩化炭素、塩化エチレン、四臭化炭素、臭化メチレン等のハロゲン化物を連鎖移動剤として用いてラジカル重合をおこなう方法（連鎖移動剤法）。

【0066】

[E-b] 有機ハロゲン化物またはハロゲン化スルホニル化合物等を開始剤とし、遷移金属錯体を触媒とする原子移動ラジカル重合法。

【0067】

上記合成方法 [E] において用いられる、架橋性シリル基を有する安定化カルバニオンとしては特に限定されず、下記一般式 (13) で表される化合物等を挙げる事ができる。



式中、 R^1 、 R^2 、 R^7 、 R^8 、 Y 、 a 、 b および m は上述したものと同様である。 R^{13} は、直接結合、または1個以上のエーテル結合を含んでもよい炭素数1~20の2価の有機基を示す。 R^{14} は水素、または炭素数1~10のアル

キル基、炭素数 6~10 のアリール基または炭素数 7~10 のアラルキル基を示す。R⁷およびR⁸の電子吸引基としては、 $-\text{CO}_2\text{R}$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{R}$ および $-\text{CN}$ が好ましい。ここでRは上述したものと同様である。

本発明の硬化性組成物を発泡、硬化させてなる発泡体にゴムの性質が特に要求される場合には、ゴム弾性に大きな影響を与える架橋点間分子量が大きくとれるため、架橋性シリル基の少なくとも1個は分子鎖の末端にあることが好ましい。より好ましくは、全ての架橋性シリル基が分子鎖末端に有するものである。

上記架橋性シリル基を分子末端に少なくとも1個有するビニル系重合体、中でも(メタ)アクリル系重合体を製造する方法は、特公平3-14068号公報、特公平4-55444号公報、特開平6-211922号公報等に記載されている。しかしながらこれらの方法は上記「連鎖移動剤法」を用いたフリーラジカル重合法であるので、得られる重合体は、架橋性シリル基を比較的高い割合で分子鎖末端に有する一方で、 M_w/M_n で表される分子量分布の値が一般に2以上と大きく、粘度が高くなるという問題を有している。従って、分子量分布が狭く、粘度の低いビニル系重合体であって、高い割合で分子鎖末端に架橋性シリル基を有するビニル系重合体を得るためには、上記「リビングラジカル重合法」を用いることが好ましい。

【0068】

従って、上記架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体を合成する際に用いる、水酸基、ハロゲンあるいはアルケニル基を少なくとも1個有するビニル系重合体は、これらの官能基を分子鎖末端に有するものが好ましい。

【0069】

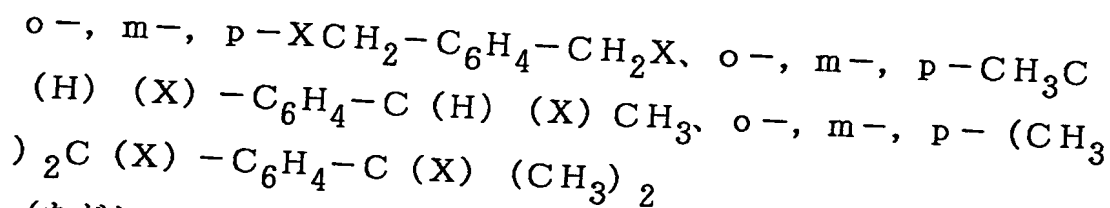
上記「リビングラジカル重合法」の中でもより好ましい「原子移動ラジカル重合法」を用いて、上記架橋性シリル基を分子鎖末端に少なくとも1個有するビニル系重合体を得るためには、開始剤として、開始点を2個以上有する有機ハロゲン化合物またはハロゲン化スルホニル化合物等を用いることが好ましい。これにより得られる反応性の高い炭素-ハロゲン結合を分子鎖末端に少なくとも1個有するビニル系重合体は上述の方法により、上記架橋性シリル基を分子鎖末端に少なくとも1個有するビニル系重合体に容易に変更することができる。

【0070】

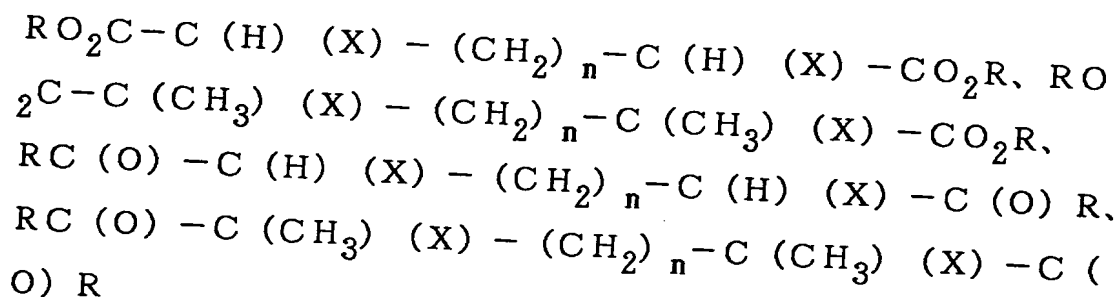
上記開始点を2個以上有する有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物としては特に限定されず、例えば下記の化合物を挙げることができる。

【0071】

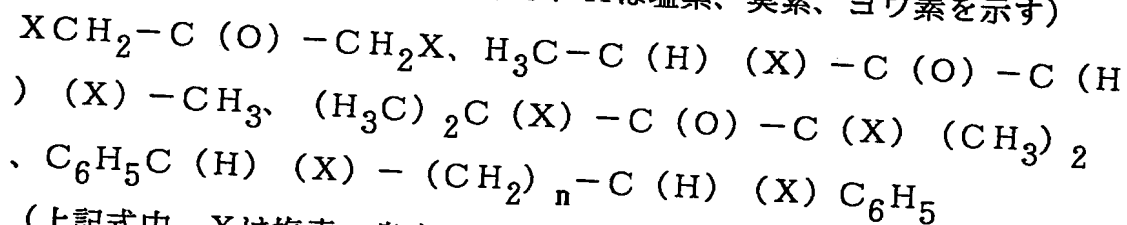
それらの具体例としては、



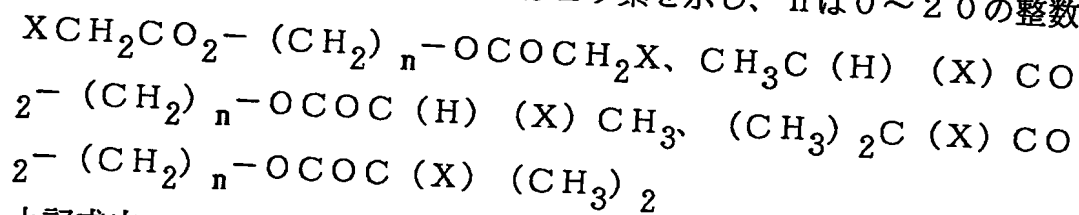
(ただし、上記式中、 C_6H_4 はフェニレン基を示す。Xは塩素、臭素、またはヨウ素を示す)



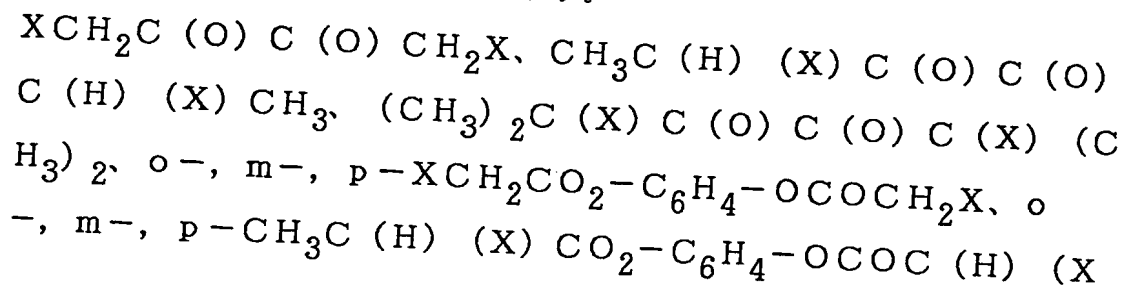
(上記式中、Rは炭素数1~20のアルキル基、アリール基またはアラルキル基を示す。nは0~20の整数を示し、Xは塩素、臭素、ヨウ素を示す)



(上記式中、Xは塩素、臭素またはヨウ素を示し、nは0~20の整数を示す)



上記式中、nは1~20の整数を示す。



) CH_3 , o- , m- , $\text{p-}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{X})\text{CO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-OCO}$
 $\text{C}(\text{X})(\text{CH}_3)_2$, o- , m- , $\text{p-XSO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{X}$

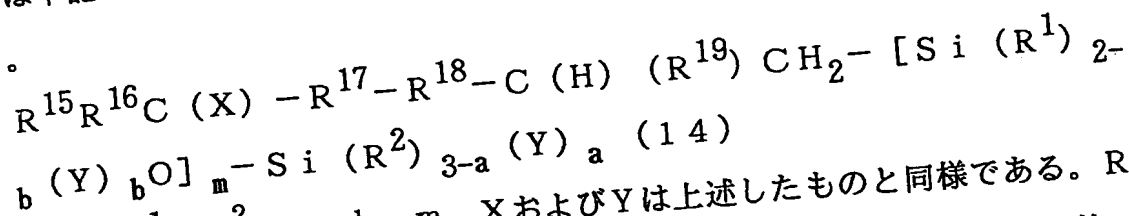
上記式中、Xは塩素、臭素、またはヨウ素を示す。

が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。

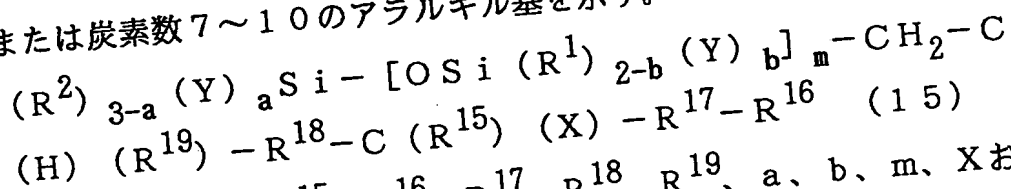
また架橋性シリル基を両分子鎖末端に有するビニル系重合体を得るためには、上記「原子移動ラジカル重合法」における開始剤として、開始点を2個有する有機ハロゲン化物またはハロゲン化スルホニル化合物等を用いる方法の他に、架橋性シリル基を有する有機ハロゲン化物を用いる方法も好ましい。

【0072】

上記架橋性シリル基を有する有機ハロゲン化物としては特に限定されず、例えば下記一般式(14)または(15)で表される化合物等を挙げることができる。



式中、 R^1 、 R^2 、 a 、 b 、 m 、 X および Y は上述したものと同様である。 R^{15} および R^{16} は、同一または異なって水素、炭素数1~20のアルキル基、炭素数6~20のアリール基または炭素数7~20のアラルキル基を示す。 R^{15} と R^{16} は、他端において相互に連結していてもよい。 R^{17} は $-\text{C}(\text{O})\text{O-}$ 、 $-\text{C}(\text{O})-$ 、または、 o- 、 m- 、 p- フェニレン基を示す。 R^{18} は直接結合、または1個以上のエーテル結合を含んでもよい炭素数1~10の2価の有機基を示す。 R^{19} は水素、炭素数1~10のアルキル基、炭素数6~10のアリール基または炭素数7~10のアラルキル基を示す。



式中、 R^1 、 R^2 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 、 a 、 b 、 m 、 X および Y は上述したものと同様である。

【0073】

上記架橋性シリル基を有する有機ハロゲン化物を開始剤として用いて上記「原子移動ラジカル重合法」をおこなうと、片末端に架橋性シリル基を有し、他の末

端に反応性の高い炭素-ハロゲン結合を有するビニル系重合体を得られる。このビニル系重合体の末端ハロゲン原子を上述した方法等を用いて架橋性シリル基含有置換基に変換すれば、架橋性シリル基を両分子鎖末端に有するビニル系重合体を得ることができる。

【0074】

また上記停止末端のハロゲン原子を置換できる、同一または異なった官能基を合計2個以上有する化合物を用いて、上記ビニル系重合体のハロゲン原子同士をカップリングさせることによって、上記架橋性シリル基を両分子鎖末端に有するビニル系重合体を得ることができる。

【0075】

上記停止末端のハロゲン原子を置換できる、同一または異なった官能基を合計2個以上有する化合物としては特に限定されず、例えばポリオール、ポリアミン、ポリカルボン酸、ポリチオール、これらの塩；アルカリ金属硫化物等をあげることができる。

【0076】

さらに上記「原子移動ラジカル重合法」において、アルケニル基を有する有機ハロゲン化物を開始剤に用いれば、片末端にアルケニル基を有し、他の末端にハロゲン原子を有するビニル系重合体を得られる。このビニル系重合体の末端のハロゲン原子を上述した方法を用いてアルケニル含有置換基に変換すれば、両分子鎖末端にアルケニル基を有するビニル系重合体を得ることができる。これらのアルケニル基を上述の方法などで架橋性シリル基に変換すれば、上記架橋性シリル基を両分子鎖末端に有するビニル系重合体を得ることができる。上記架橋性シリル基を分子鎖末端に少なくとも1個有するビニル系重合体は、上述した方法等を随時組み合わせて得ることができるが、典型的な合成工程として下記合成例AおよびBを挙げることができる。

合成工程A

(1) 有機ハロゲン化物、またはハロゲン化スルホニル化合物等を開始剤、遷移金属錯体を触媒としてビニル系モノマーをラジカル重合することによりハロゲン原子を末端に有するビニル系重合体を合成する工程、

(2) 前記工程(1)で得られるハロゲン原子を末端に有するビニル系重合体とアルケニル基を有するオキシアニオンを反応させてハロゲンを置換することにより、末端にアルケニル基を有するビニル系重合体を合成する工程、および、

(3) 前記工程(2)で得られる末端にアルケニル基を有するビニル系重合体の末端アルケニル基に、一般式(1)で表される架橋性シリル基を有するヒドロシラン化合物を付加させて架橋性シリル基を含有する置換基に変換する工程からなる合成工程。

合成工程B

(1) ビニル系モノマーをリビングラジカル重合法により重合することにより、ビニル系重合体を合成する工程、

(2) 前記工程(1)で得られるビニル系重合体と重合性の低いアルケニル基を少なくとも2個有する化合物とを反応させることにより末端にアルケニル基を有するビニル系重合体を合成する工程、および、

(3) 前記工程(2)で得られる末端にアルケニル基を有するビニル系重合体の末端のアルケニル基に、一般式(1)で表される架橋性シリル基を有するヒドロシラン化合物を付加させて架橋性シリル基を含有する置換基に変換する工程からなる合成工程。

〔(B)成分の空気酸化硬化性物質について〕

本発明で用いる(B)成分の空気酸化硬化性物質とは、空気中の酸素により架橋硬化できる不飽和基を有する化合物である。

【0077】

空気酸化硬化性物質としては、例えば、桐油、アマニ油等の乾性油；これら乾性油を変性して得られる各種アルキッド樹脂；乾性油により変性されたアクリル系重合体、エポキシ系樹脂、シリコン樹脂；1, 2-ポリブタジエン、1, 4-ポリブタジエンを、C5~C8ジエンの重合体や共重合体、更には該重合体や共重合体の各種変性物（マレイン化変性物、ボイル油変性物など）などが具体例として挙げられる。これらのうちでは桐油、ジエン系重合体のうちの液状物（液状ジエン系重合体）やその変性物が特に好ましい。

【0078】

前記液状ジエン系重合体の具体例としては、ブタジエン、クロロプレン、イソプレン、1,3-ペンタジエン等のジエン系化合物を重合又は共重合させて得られる液状重合体や、これらジエン系化合物と共重合性を有するアクリロニトリル、スチレンなどの単量体とをジエン系化合物が主体となるように共重合させて得られるNBR, SBR等の重合体や更にはそれらの各種変性物（マレイン化変性物、ボイル油変性物など）などが挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これら液状ジエン系化合物のうちでは液状ポリブタジエンが好ましい。

【0079】

空気酸化硬化性物質は、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。また空気酸化硬化性物質と同時に酸化硬化反応を促進する触媒や金属ドライヤーを併用すると効果を高められる場合がある。これらの触媒や金属ドライヤーとしては、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸鉛、ナフテン酸ジルコニウム、オクチル酸コバルト、オクチル酸ジルコニウム等の金属塩やアミン化合物等が例示される。

【0080】

(B) 成分の空気酸化硬化性物質は、(A) 成分の架橋性シリル基を有するビニル系重合体100重量部に対して0.01~20重量部添加するのが好ましい。0.01重量部未満では効果が小さく、また20重量部を越えると物性への悪影響が出ることがある。

【0081】

本発明の硬化性組成物には、必要に応じて、硬化性組成物又は硬化物の諸物性の調整を目的として、縮合触媒、充填材、可塑剤、垂れ防止剤、着色剤、接着性促進剤、老化防止剤、難燃剤、硬化性調整剤、耐候性改良剤、機械物性調整剤などを配合してもよい。

【0082】

縮合触媒としては特に限定されないが、例えば、テトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネート等のチタン酸エステル；ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセチルアセトナート、ジブチル錫マレエート、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジメトキシド、オクチル酸錫、ナフテン酸錫等の有機錫化合物；

オクチル酸鉛、ブチルアミン、オクチルアミン、ジブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、オレイルアミン、オクチルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、キシリレンジアミン、トリエチレンジアミン、グアニジン、ジフェニルグアニジン、2, 4, 6-トリリス（ジメチルアミノメチル）フェノール、モルホリン、N-メチルモルホリン、1, 3-ジアザビシクロ（5, 4, 6）ウンデセン-7等のアミン系化合物あるいはそれらのカルボン酸塩；ラウリルアミンとオクチル酸錫の反応物あるいは混合物のようなアミン系化合物と有機錫化合物との反応物および混合物；過剰のポリアミンと多塩基酸から得られる低分子量ポリアミド樹脂；過剰のポリアミンとエポキシ化合物の反応生成物；アミノ基を有するシランカップリング剤、例えば、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-（ β -アミノエチル）アミノプロピルメチルジメトキシシラン等の公知のシラノール触媒が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上併用してもよい。加水分解性基Yがアルコキシ基の場合は、（A）成分のビニル系重合体のみでは比較的硬化速度が遅いので、硬化触媒を使用することが好ましい。

【0083】

充填材としては特に限定されないが、例えば、フュームドシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、含水ケイ酸およびカーボンブラックのような補強性充填材；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイソウ土、焼成クレー、クレー、タルク、酸化チタン、ベントナイト、有機ベントナイト、酸化第二鉄、酸化亜鉛、活性亜鉛華およびシラスバルーンなどのような充填材；石綿、ガラス繊維およびフィラメントのような繊維状充填材が挙げられる。これら充填材で強度の高い硬化物を得たい場合には、主にヒュームドシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、含水ケイ酸、カーボンブラック、表面処理微細炭酸カルシウム、焼成クレー、クレーおよび活性亜鉛華などから選ばれる充填材を添加できる。また、低強度で伸びが大である硬化物を得たい場合には、主に酸化チタン、炭酸カルシウム、タルク、酸化第二鉄、酸化亜鉛およびシラスバルーンなどから選ばれる充填材を添加できる。これらは単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。

【0084】

可塑剤としては特に限定されないが、例えば、ジブチルフタレート、ジヘプチルフタレート、ジ(2-エチルヘキシル)フタレート、ブチルベンジルフタレート等のフタル酸エステル類；ジオクチルアジペート、ジオクチルセバケート等の非芳香族二塩基酸エステル類；ジエチレングリコールジベンゾエート、トリエチレングリコールジベンゾエート等のポリアルキレングリコールのエステル類；トリクレジルホスフェート、トリブチルホスフェート等のリン酸エステル類；塩化パラフィン類；アルキルジフェニル、部分水添ターフェニル等の炭化水素系油等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種類以上を併用してもよい。なおこれら可塑剤は、重合体製造時に配合することも可能である。

【0085】

垂れ防止剤としては特に限定されないが、例えば、ポリアミドワックス類、水添ヒマシ油誘導体類；ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸バリウム等の金属石鹸類等が挙げられる。

物性調整剤としては特に限定されないが、例えば、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、 γ -プロピルトリメトキシシラン等のアルキルアルコキシシラン類；ジメチルジイソプロペノキシシラン、メチルトリイソプロペノキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジイソプロペノキシシラン等のアルキルイソプロペノキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(β -アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン等の官能基を有するアルコキシシラン類；シリコンワニス類；ポリシロキサン類等が挙げられる。前記物性調整剤を用いることにより、本発明の組成物を硬化させた時の硬度を上げたり、硬度を下げ、伸びを出したりし得る。

【0086】

接着性促進剤としては、特に限定されないが、例えば、エポキシ樹脂、フェノ

ール樹脂、硫黄、各種シランカップリング剤、アルキルチタネート類、芳香族ポリイソシアネート等が挙げられ、被着体に対する接着性を改善することができる。

【0087】

本発明の硬化性組成物は、すべての配合成分を予め配合密封保存し、施工後空气中の湿気により硬化する1成分型として調製することも可能であり、硬化剤として別途硬化触媒、充填材、可塑剤、水等の成分を配合しておき、該配合材と重合体組成物を使用前に混合する2成分型として調整することもできる。本発明の硬化性組成物は、シーリング材、塗料、コーティング材、封止材、接着剤、ポッティング材、注型材料、成形材料などに用いることができる。

【0088】

【発明の効果】

本発明は以下の2成分；

- (A) 架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体、及び
- (B) 空気酸化硬化性物質、を含有する硬化性組成物からなり、従来アルキッド系塗料の塗装が困難であった架橋性シリル基含有ビニル系重合体の硬化性組成物にも、アルキッド系塗料の塗装が容易になった。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 従来、アルキッド系塗料の塗装が困難であった架橋性シリル基含有ビニル系重合体の硬化性組成物に、アルキッド系塗料の塗装を容易にする。

【解決手段】 (A) 架橋性シリル基を少なくとも1個有するビニル系重合体、
(B) 空気酸化硬化性物質、を含有する硬化性組成物を用い、硬化させる。

【書類名】
【訂正書類】

職権訂正データ
特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】

【住所又は居所】

【氏名又は名称】

申請人

000000941

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

鐘淵化学工業株式会社

出願人履歴情報

識別番号

[000000941]

1. 変更年月日

1990年 8月27日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

氏 名

鐘淵化学工業株式会社